

PCT/JP01/06126

日 本 国 特 許 庁

16.07.01

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年11月 2日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-335427

出 願 人
Applicant(s):

三井化学株式会社

REC'D 31 AUG 2001

WIPO PC

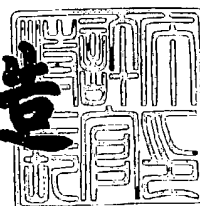
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 8月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3072467

特 2000-335427

【書類名】 特許願
【整理番号】 41000191
【提出日】 平成12年11月 2日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C09D 11/02
C09B 29/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内

【氏名】 松▲崎▼ ▲頼▼明

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内

【氏名】 藤井 謙一

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内

【氏名】 高後 修

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005278

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

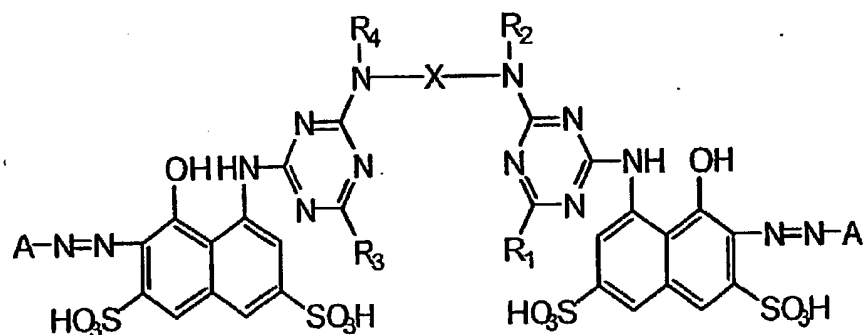
【発明の名称】 水系インク及び染料の精製方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水溶性染料と水性媒体とからなる水系インクにおいて、水溶性染料が少なくとも一種が H 酸とナフタレン誘導体のアゾカップリングから誘導されるアゾ系染料を連結基を介して二量体としたビスアゾ系反応染料を含む反応染料であることを特徴とする水系インク。

【請求項 2】 反応染料が下記一般式 (1) (化 1) で表される遊離酸の形を持つ反応染料を少なくとも一種含有することを特徴とする請求項 1 記載の水系インク。

【化 1】

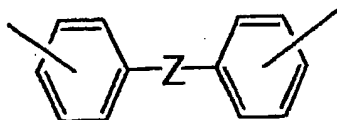


[式中、 R_1 、 R_3 はそれぞれ独立に、水素原子、アルコキシ基、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子を示し、 R_2 、 R_4 はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、アラルキル基を示し、A はナフチル基 (ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、置換されていてもよいアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸基、スルホン酸アミド基のいずれかで置換されていてもよい) を示し、X は二価の連結基を示す。]

【請求項 3】 一般式 (1) において、二価の連結基 X が、アルキレン基、フェニレン基、キシリレン基、ナフチレン基、あるいは下記一般式 (2) (化 2) で表される二価基 (これら連結基はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホン酸基で置換されていてもよい) で

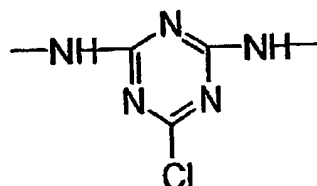
ある請求項2記載の水系インク。

【化2】



【式中Zは、 $-\text{NHCONH}-$ 、 $-\text{NHCSNH}-$ 、または(化3)

【化3】



を表す。】。

【請求項4】反応染料がC.I. Reactive Red 141であることを特徴とする請求項1記載の水系インク

【請求項5】精製工程を経て製造された請求項1～4記載の反応染料を少なくとも一種含むことを特徴とする水系インク

【請求項6】精製工程が、反応染料を溶解させて水溶液とした後に、極性溶媒と混合して反応染料を結晶化させることを特徴とする請求項5記載の水系インク

【請求項7】インクジェット記録方式に用いることを特徴とする請求項1～8記載の水系インク

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、反応染料を含有する水系インク、特にインクジェット記録方式に好適な水系インク及び反応染料の簡便な精製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

筆記用具あるいはインクジェット記録方式の記録用に用いられている水系イン

クには、基本的に染料、水及び有機溶剤から構成されるが、臭気、人体及び周辺環境への安全性の配慮から、水を主溶媒とする水系インクの需要が強く水溶性の酸性染料、及び直接性染料等が実用化されている。これに関して染料及び水系インクには様々な特性が要求されている。

【0003】

特に、インクジェット記録方式の記録液に用いられる水系インクには、以下に示す様々な要求特性が挙げられるが、全てを満足できるまでには至っていないのが現状である。

- (1) インクの粘度、表面張力、比電導度、密度、pH等の物性値が適当であること。
- (2) インクの長期保存安定性が良好であること。
- (3) 溶解成分の溶解安定性が高く、ノズルを目詰まりさせないこと。
- (4) 被記録材での速乾性が良好であること。
- (5) 記録画像が鮮明性であり、滲みがなく、耐光性、耐水性、耐湿性が良好であること。

【0004】

以上のように、特にインクジェット記録方式に用いられるインクの諸特性においては、染料固有の特性に影響されるところが大きく、これら諸条件を満たす染料及び水系インクの創出が極めて重要である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高画像品位で滲みがなく、かつ保存安定性、耐光性、耐湿性に優れたインクジェット記録方式の記録液として有用な水系インクを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、①水溶性染料と水性媒体とからなる水系インクにおいて

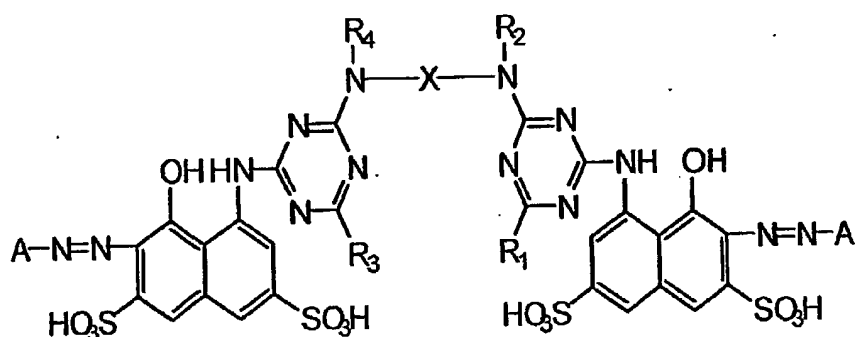
、水溶性染料が反応染料であり、少なくとも一種がH酸（1-アミノ-8-ヒドロキシ-3, 6-ナフタレンジスルホン酸を意味する）とナフタレン誘導体のアゾカップリングから誘導されるアゾ系染料を連結基を介して二量体とした反応染料であることを特徴とする水系インク。

【0007】

②遊離酸の形が下記一般式（1）（化4）で表される反応染料を少なくとも一種含有することを特徴とする水系インク。

【0008】

【化4】



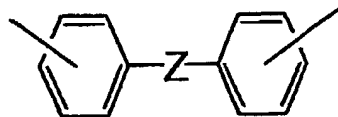
〔式中、 R_1 、 R_3 はそれぞれ独立に、水素原子、アルコキシ基、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子を示し、 R_2 、 R_4 はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、アラルキル基を示し、Aはナフチル基（ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、置換されていてもよいアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸基、スルホン酸アミド基のいずれかで置換されていてもよい）を示し、Xは二価の連結基を示す。〕。

【0009】

③一般式（1）における二価の連結基Xが、アルキレン基、フェニレン基、キシリレン基、ナフチレン基、あるいは下記一般式（2）（化5）で表される連結基（これら連結基はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホン酸基で置換されていてもよい）である水系インク。

【0010】

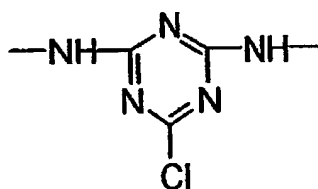
【化5】



【式中Zは、 —NHCONH— 、 —NHCSNH— 、または（化6）

【0011】

【化6】



を表す。】。

【0012】

④反応染料が精製されたC.I. Reactive Red 141である水系インク。⑤精製工程を経て製造されたされた反応染料を少なくとも1種含む水系インク。⑥精製工程が、反応染料を水溶液に溶解させた後に、極性溶媒と混合して反応染料を結晶化させることを特徴とする水系インク。⑦さらにインクジェット記録方式に用いるこれら反応染料を含有した水系インクである。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明の水系インクに含有される遊離酸の形が一般式（1）で表される反応染料において、

式中、 R_1 、 R_3 はそれぞれ独立に、水素原子、アルコキシ基、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子を示し、 R_2 、 R_4 はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、アラルキル基を示し、Aはナフチル基（ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、置換されていてもよいアルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド

基、スルホン酸基、スルホン酸アミド基のいずれかで置換されていてもよい)を示し、Xは二価の連結基を示す。

ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

【0014】

また、カルボキシル基、スルホン酸基は、塩の形であっても良く、アルカリ金属またはアミン等との塩であるカルボン酸塩基、アルカリ金属またはアミン等との塩であるスルホン酸塩基の塩としては、特に限定されるものではないが、例えば、リチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子等のアルカリ金属、アンモニウム塩、第一アミン、第二アミン、第三アミン等の有機アミン塩等が挙げられる。

【0015】

置換されていてもよいアルキル基としては、特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*tert*-ブチル基等のアルキル基、トリフルオロメチル基、クロロエチル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられる。

アルコキシ基としては、特に限定されるものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*iso*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が挙げられる。

アラルキル基としては、特に限定されるものではないが、例えば、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0016】

置換されていてもよいアリアル基としては、特に限定されるものではないが、例えば、無置換のフェニル基、クロロフェニル基、ブromoフェニル基、フルオロフェニル基等のハロゲン原子で置換されたフェニル基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の少なくとも一個のアルキル基で置換されたフェニル基、トリフルオルメチル基等のハロゲンアルキル基で置換されたフェニル基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホン酸基等の少なくとも一個で置換されたフェニル基等が挙げられる。

【0017】

カルボン酸エステル基としては、特に限定されるものではないが、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基が挙げられる。

カルボン酸アミド基としては、特に限定されるものではないが、例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、エチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ブチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、ジエチルアミノカルボニル基、ジエタノールアミノカルボニル基等のアルキルアミノカルボニル基が挙げられる。

【0018】

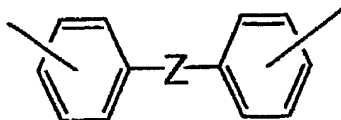
スルホン酸アミド基としては、特に限定されるものではないが、例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、エチルアミノスルホニル基、プロピルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ジエチルアミノスルホニル基、ジエタノールアミノスルホニル基等のアルキルアミノスルホニル基が挙げられる。

【0019】

Xが二価の連結基としては、アルキレン基、フェニレン基、キシリレン基、ナフチレン基、あるいは下記一般式(2)(化7)で表される二価基(これらの連結基はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、またはスルホン酸基で置換されていてもよい)で表される。

【0020】

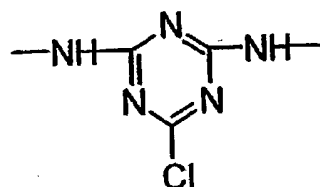
【化7】



[式中Zは、-NHCONH-、-NHCSNH-、または(化8)]

【0021】

【化 8】



を表す。】。

【0022】

置換されていてもよいアルキレン基としては、特に限定されるものではないが、例えば、 $-(CH_2)_p-$ (p は 1~10 の整数) が挙げられ、これらはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、スルホン酸基等で置換されていてもよい。

置換されていてもよいフェニレン基としては、特に限定されるものではないが、例えば、無置換のフェニレン基、あるいはメチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、カルボキシ基、スルホン酸基、水酸基、アミノ基等で置換されたフェニレン基等が挙げられる。

【0023】

置換されていてもよいキシリレン基としては、特に限定されるものではないが、例えば、無置換のキシリレン基、あるいはメチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、カルボキシ基、スルホン酸基、水酸基、アミノ基等で置換されたキシリレン基等が挙げられる。

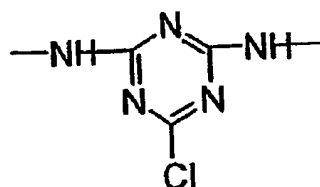
置換されていてもよいナフチレン基としては、特に限定されるものではないが、例えば、無置換のナフチレン基、あるいはメチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、カルボキシ基、スルホン酸基、水酸基、アミノ基等で置換されたナフチレン基等が挙げられる。

【0024】

一般式 (2) で表される二価基において、 Z は $-NHCONH-$ 、 $-NHCSNH-$ 、または (化 9)

【0025】

【化9】



を表し、これらの二価基としては、無置換、あるいはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホン酸基で置換されたものが挙げられる。

【0026】

本発明で使用される反応染料は、遊離酸、また塩のいずれの形態でもよく、使用に際してもいずれの形態で使用されてもよい。塩としては、ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属塩、アルキルあるいはヒドロキシアルキルアンモニウムの塩、アンモニア、アルキルあるいはヒドロキシアルキルアミン、カルボキシ置換アミン等の有機アミンの塩等が例示される。これらは単一の塩として用いられてもよく、また複数の塩の混合した化合物として用いられてもよく、一部は遊離酸の形態のままであってもよい。また、必要に応じて、適宜、塩交換を行っても差し支えない。

【0027】

本発明において用いられる好ましい反応染料としては、R1、R3がハロゲン原子、水酸基、二価の連結基Xが、アルキレン基、フェニレン基、キシリレン基、ナフチレン基、一般式(2)で表される二価基（これら連結基はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホン酸基で置換されていてもよい）などである。また反応染料に、C.I. Reactive Red 141が含まれていると好ましい。

【0028】

これらの反応染料は単一の塩として用いられてもよく、また複数の塩の混合した化合物として用いられてもよく、一部は遊離酸の形態のままであってもよい。また、必要に応じて、適宜、塩交換を行っても差し支えない。

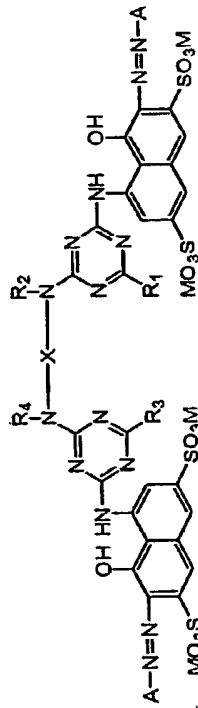
第1表（表1～表7）に反応染料の具体例を示すが、何らこれらに限定される

特2000-335427

ものではない。

【0029】

【表1】



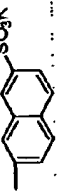
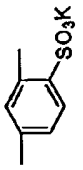
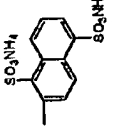
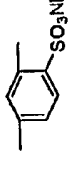
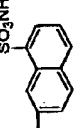
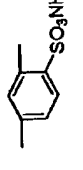
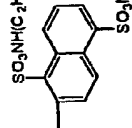
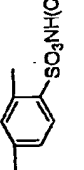
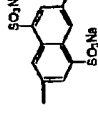
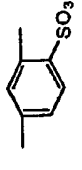
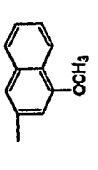
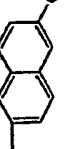
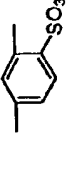
第1表

染料No.	構造式						
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	A	M	X
1	Cl	H	Cl	H		Li	
2	Cl	H	Cl	H		Na	
3	Cl	H	OH	H	↑	Na	↑
4	Cl	H	OH	H		Na	↑
5	Cl	H	NH ₂	H		Na	↑

特2000-335427

【0030】

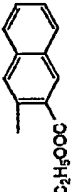
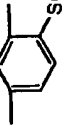
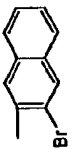

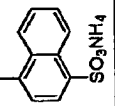
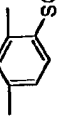

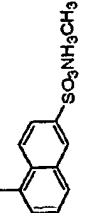
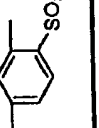
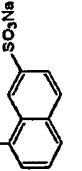
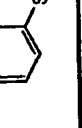
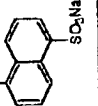
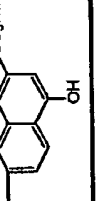
【表2】

6	Cl	H	Cl	H		K	
7	Cl	H	Cl	H		NH ₄	
8	Cl	H	Cl	H		NH(C ₄ H ₉) ₃	
9	Cl	H	Cl	H		NH(C ₂ H ₄ OH) ₃	
10	Cl	H	Cl	H		Na	
11	OH	H	OH	H		Na	↑
12	OH	H	OH	H		NH ₄	

特2000-335427

【0031】

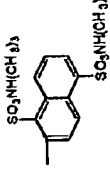
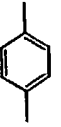
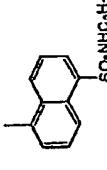
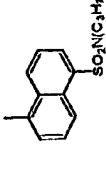
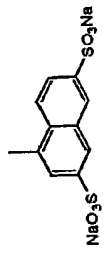
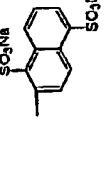
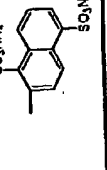
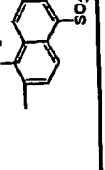

【表3】

13	Cl	H	Cl	H	 <chem>CC(=O)Oc1ccccc1</chem>	Na	 <chem>CC(=O)O[Na]c1ccccc1</chem>
14	Cl	CH ₃	Cl	H	 <chem>CC(Br)c1ccccc1</chem>	Na	↑
15	Cl	 <chem>c1ccccc1</chem>	Cl	H	 <chem>CC(=O)Nc1ccccc1</chem>	NH ₄	 <chem>CC(=O)Nc1ccccc1</chem>
16	Cl	 <chem>c1ccccc1</chem>	Cl	H	 <chem>CCN(C)CCc1ccccc1</chem>	NH ₃ CH ₃	 <chem>CCN(C)CCc1ccccc1</chem>
17	Cl	CH ₃	OH	H	 <chem>CC(=O)O[Na]c1ccccc1</chem>	Na	 <chem>CC(=O)O[Na]c1ccccc1</chem>
18	Cl	CH ₃	Cl	CH ₃	 <chem>CC(=O)O[Na]c1ccccc1</chem>	Na	↑
19	Cl	H	Cl	H	 <chem>CC(=O)O[Na]c1ccccc1</chem>	Na	↑

特2000-335427

【0032】

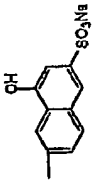

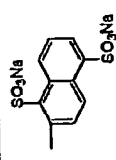
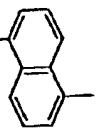
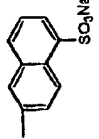
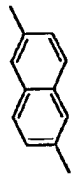
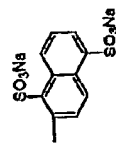
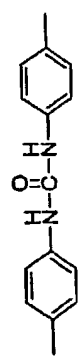
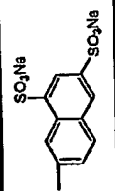

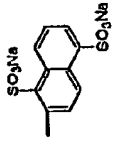
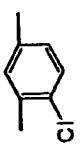

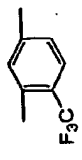
【表4】

20	Cl	H	Cl	H		NH(CH3)3	
21	OH	H	OH	H		Na	↑
22	OH	H	OH	H		NH4	↑
23	Cl	H	Cl	H		Na	↑
24	Cl	H	Cl	H		K	—C2H4—
25	Cl	H	Cl	H		NH4	↑
26	Cl	H	Cl	H		Na	

特2000-335427

【0033】

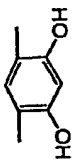
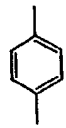
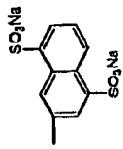
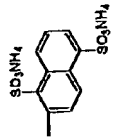
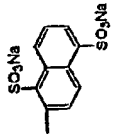
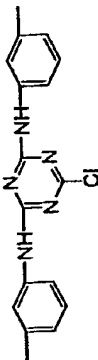
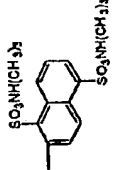
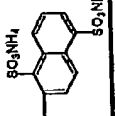
【表5】

27	Cl	H	Cl	H		Na	
28	Cl	H	Cl	H		Na	
29	Cl	H	Cl	H		Na	
30	Cl	H	Cl	H		Na	
31	Cl	H	Cl	H		Na	
32	Cl	H	Cl	H		Na	
33	Cl	H	Cl	H		Na	

特2000-335427

【0034】

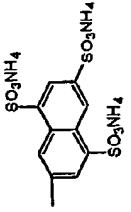
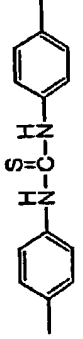
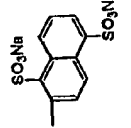
【表6】

34	Cl	H	Cl	H	↑	Na	
35	Cl	H	OH	H	↑	Na	
36	Cl	H	Cl	H		Na	↑
37	Cl	H	Cl	H		NH ₄	↑
38	Cl	H	Cl	H		Na	
39	Cl	H	Cl	H		NH(CH ₃) ₃	↑
40	Cl	H	Cl	H		NH ₄	↑

特2000-335427

【0035】

【表7】

41	Cl	CH ₃	Cl	CH ₃	↑	NH ₄	↑
42	OH	H	OH	H	↑	NH ₄	↑
43	Cl	C ₃ H ₇	Cl	C ₃ H ₇		NH ₄	↑
44	Cl	H	Cl	H	↑	NH ₄	
45	Cl	H	Cl	H		Na	↑

【0036】

本発明の水系インクに含有される反応染料は、常法に従い、例えば、（細田豊著「理論製造染料化学」昭和43年7月15日5版発行、（株）技報堂発行に記載の方法に準じて製造することができる。

【0037】

例えば、染料No.2は、H酸のナトリウム塩を水に溶解させた溶液（pH6～6.5）を、水に分散させたシアヌルクロライドへ0～2℃で1時間かけて滴下する。生成物は塩化ナトリウムで析出させる。析出した生成物、酢酸ナトリウムを水に加え、2-アミノナフタレン-1、5-ジスルホン酸のジアゾ化物の溶液を加え、アゾカップリングを行う（カップリング反応は例えば（細田豊著「理論製造染料化学」昭和43年7月15日5版発行、（株）技報堂発行に記載の方法に準じて製造）。反応後、炭酸ナトリウムの希薄溶液で中和しナトリウム塩を形成させ、塩化ナトリウムを加えてモノアゾ系染料を析出させる。ろ別後、モノアゾ系染料を水に溶解させ、この溶液へ0.5等量の1,3-ジアミノベンゼン-6-スルホン酸ナトリウムの中性水溶液を40～45℃で加えて反応させる。塩化ナトリウムを加えて析出させ、ナトリウム塩の形で反応染料である染料No.2を製造することができる。製造方法としては、前記の方法に限定されるものではない。

【0038】

本発明の水系インクは、各種インク、特にインクジェット記録方式の記録液として有用である。該反応染料は、無機塩類の含有量が少ない場合、そのままでも使用可能であるが、特にインクジェット記録方式の記録液として用いる場合、染料中に含まれる無機塩等による記録装置の吐出ノズルの目詰まりを防止するために、例えばイオン交換樹脂や限外濾過による脱塩処理やその他脱塩処理方法等による精製を行った方が好ましい。

【0039】

本発明の反応染料の精製方法は、反応染料を溶解させて水溶液とした後に、極性溶媒と混合して反応染料を結晶化させる方法である。なお、当該精製方法は、反応染料を蒸留水に溶解させてから溶媒を添加して結晶化させても良いし、ある

いは、前記反応染料の水溶液を極性溶媒中へ排出することにより結晶化させても良い。

反応染料の水溶液に極性溶媒を混合し、反応染料を結晶化させる具体的方法は上記に限定されるものではないが、本発明の方法は、反応染料に含有されていたKCl、NaCl、Na₂SO₄などの無機塩類を効果的に低減、除去することが可能で、前記記載のイオン交換樹脂や限外濾過による精製に比べ、塩類などの無機物を簡便かつ効果的に除去できる精製方法である。

【0040】

このように精製して得られた反応染料中の無機塩含有量は5%以下であることが好ましく、さらには1%以下であることが好ましく、特に0.5%以下であることが好ましい。反応染料を蒸留水に溶解させる際の使用する蒸留水の量は、反応染料の溶解度、無機物や有機物の含有量によっても異なるが、反応染料1に対して1～100重量部である。溶解させる時の温度は、通常、室温で行うが、反応染料が高濃度の場合や溶解性が低い場合は、過熱して溶解させることができる。この場合の加熱温度は反応染料が分解しない温度で行うことが好ましい。使用する極性溶媒の量は、反応染料の濃度、反応染料の溶解度、無機物や有機物の含有量によっても異なり、また、所望する精製後の反応染料の無機物や有機物の含有量によっても異なるが、反応染料1に対して、1～100重量部である。極性溶媒としては、水溶性の溶媒が好ましく、また、反応染料の溶解性が低いものが好ましい。例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、グリセリン、チオグリコール等の多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の含窒

素化合物、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール等のアルコール類等が挙げられる。好ましい極性溶媒としては、上記例示溶媒の中でも、アルコール類、多価アルコール類、ケトン類である。これらの水溶性有機溶媒は単独または2種類以上を混合して用いてもよい。

前記精製工程で、結晶化させる際、結晶性が低いものについては、精製後の反応染料の性能を低下させない範囲で、結晶化促進の観点から添加剤を加えることも可能である。

【0041】

本発明の水系インクの主な成分は、反応染料、水及び必要に応じて有機溶剤を含有するものである。一般式(1)で表される反応染料は、単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。その使用量は、用途、目的、染料の種類、インク組成、インクの印字濃度、目詰まり性にもよるが、水系インク全体に対して、反応染料は0.5~20%であることが好ましく、特に好ましくは1~10%であり、有機溶剤は0~80%が好ましい範囲である。

また、インクの色調を調製するため、またその他の特性を改良するために、その他の水溶性染料や、インク特性を損なわない程度に、公知の染料や顔料をエマルジョンあるいは微分散状態に処理したものを添加しても差し支えない。

【0042】

本発明の水系インクは、主溶媒成分として水を使用するが、インクの乾燥防止、染料の溶解性を向上させる等の目的で、水溶性有機溶媒と混合して使用することもできる。水溶性有機溶剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、グリセリン、チオグリコール等の多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド

、N、N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の含窒素化合物、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール等のアルコール類等が挙げられる。これらの水溶性有機溶媒は単独または2種類以上を混合して用いてもよく、含有量は、5～50%の範囲で使用する事が好ましい。

インクの粘度変化で耐水性を向上させるため、インクのpHは8以上が好ましい。

また、耐水性を更に向上させるために、アンモニア等のアミン類とトリエタノールアミン等のヒドロキシアミン類を併用することが好ましい。含有量は、インクに対して0.001～10%程度が好ましい。またこれらのアミン類は反応染料と対イオンを形成して用いてもよい。

【0043】

また本発明の反応染料を含有するインクに、尿素、チオ尿素、ピウレット、セミカルバジド及びこれら誘導体を併用してもよい。含有量は水系インクに対して0.1～15%程度が好ましい。

【0044】

前記組成から構成される本発明の水系インクは、筆記用具等のインクあるいはインクジェット記録方式のインクとして、記録特性、保存安定性、被記録材への定着性、記録画像の鮮明性、耐光性、耐湿性等に優れたものである。

また、本発明の水系インクには、従来使用されている種々の添加剤を必要に応じて加えることができる。例えば、紫外線吸収剤、酸化防止剤、キレート化剤、水溶性ポリマー、マスキング剤、防かび剤、防腐剤、粘度調節剤、界面活性剤、表面張力調整剤、pH調整剤、比抵抗値調整剤、近赤外線吸収剤、浸透剤等の添加剤が挙げられる。

【0045】

本発明の水系インクは、反応染料を、水、有機溶剤、必要に応じて前記で挙げた添加物等とともに溶解させ、不溶物を除去するためメンブランフィルター等の

微小孔径のフィルターで濾過することで製造される。このように製造された水系インクは、特にインクジェット記録方式の記録液として有用であるが、その他、ボールペン、フェルトペン、万年筆等の筆記用具のインクとしても使用される。

【0046】

【実施例】

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の「部」は重量部を示す。

【0047】

実施例1

＜反応染料の精製＞

C.I. Reactive Red 141の染料5部を、蒸留水20部に溶解させた。この染料水溶液をイソプロピルアルコール10部へ排出し、染料を結晶化させ、濾過、乾燥を行い、C.I. Reactive Red 141の精製品3部を得た。下記（表8）に、染料の分析値を示す。その結果、NaClなどの無機塩の含有率が低減され、簡便な精製工程によって使用可能な染料となった。

【0048】

【表8】

	NaClの含有率 (%)
精製前の C.I. Reactive Red 141	15.5
精製後の C.I. Reactive Red 141	0.8

【0049】

＜インクの調製＞

下記に示す組成にて、それぞれの化合物を混合溶解させ、孔径0.45ミクロンのテフロンフィルターで濾過してインクを調製した。

【0050】

＜インクの組成＞

精製C.I. Reactive Red 141

3部

ジェチレングリコール	30部
N-メチル-2-ピロリドン	10部
イオン交換水	57部

【0051】

<特性の評価>

上記で調製したインクを用い、パブルジェット方式インクジェットプリンター用インクカートリッジに充填し、同方式プリンターにより印字及び画像記録を行い、下記の項目について試験を行った。その結果、(A) 画像評価；◎、(B) 耐湿性評価；○、(C) 耐光性評価；◎、(D) インクの保存安定性評価；○、(E) プリンターノズルの状態評価；○と良好であった。

これに対して、精製前の無機塩類を多量に含有した反応染料を使用して同様にインクを調製し、同様に評価を行った。その結果、(A) 画像評価；○、(B) 耐湿性評価；○、(C) 耐光性評価；◎、(D) インクの保存安定性評価；△、(E) プリンターノズルの状態評価；×であった。

なお、本願の簡便な精製方法で無機塩類を低減させた反応染料を含んだインクは、特にインクジェット用の記録液に使用するとき、インクの保存安定性やプリンターノズルからの吐出安定性に優れていた。

【0052】

なお、各試験項目の評価基準は下記の通りである。

(A) 画像評価

普通紙に画像を形成させ、滲み状態を目視により判定した。

評価基準

滲みがなく問題なし；◎

滲みが多少見られるが画像には影響なし；○

滲みが目立つ；×

(B) 耐湿性評価

画像記録された普通紙を、40℃、湿度85%の条件下、24時間放置したのちの記録画像の状態を目視により耐湿性評価を行った。

評価基準

画像の変化なし；○

記録画像のエッジ部で色素のブリードあり；×

(C) 耐光性評価

キセノンフェードメーター（スガ試験機社製）を用い、照射前と100時間照射した後の印字濃度（OD値）を反射濃度計（マクベス社製）を用いて測定し、ODを比較して耐光性評価を行った。

$$OD = (\text{照射後のOD値}) / (\text{照射前のOD値}) \times 100 (\%)$$

評価基準

ODが100%～80%以上；◎

ODが80%未満～70%以上；○

ODが70%未満～50%以上；△

ODが50%未満；×

(D) インクの保存安定性評価

40℃で1ヶ月間保存後のインクの状態を目視にて観察した。

評価基準

不溶解物なし；○

不溶解物の存在はあるが使用には問題なし；△

不溶解物の存在があり使用に問題あり；×

(E) プリンターノズルの状態評価

方法式プリンターでの印字後の、ノズルの状態を目視にて観察した。

評価基準

異常なし；○

付着物が見られるが使用には問題なし；△

付着物あり；×

【0053】

実施例2

<反応染料の精製>

表1中No.30の染料5部を、蒸留水20部に溶解させた。この染料水溶液へアセトン10部を滴下し、染料を結晶化させ、濾過、乾燥を行い、染料No.30の精製品3部

を得た。下記（表 9）に、染料の分析値を示す。その結果、NaCl などの無機塩の含有率が低減され、簡便な精製工程によって使用可能な染料となった。

【 0 0 5 4 】

【表 9】

	NaCl の含有率 (%)
精製前の染料 No.30	10.4
精製後の染料 No.30	0.5

【 0 0 5 5 】

<インクの調製>

下記に示す組成にて、それぞれの化合物を混合溶解させ、孔径 0.45 ミクロンのメンブランフィルターで濾過してインクを調製した。

【 0 0 5 6 】

<インクの組成>

表 1 中 No.30 の精製品	3 部
トリエチルアミン	1 部
ジエチレングリコール	30 部
N-メチル-2-ピロリドン	10 部
イオン交換水	56 部

【 0 0 5 7 】

<特性の評価>

実施例 1 に記載の方法で、上記インクを用い特性の評価を行った。その結果、(A) 画像評価；◎、(B) 耐湿性評価；○、(C) 耐光性評価；◎、(D) インクの保存安定性評価；○、(E) プリンターノズルの状態評価；○と良好であった。

これに対して、精製前の無機塩類を多量に含有した反応染料を使用して同様にインクを調製し、同様に評価を行った。その結果、(A) 画像評価；○、(B) 耐湿性評価；○、(C) 耐光性評価；◎、(D) インクの保存安定性評価；△、

(E) プリンターノズルの状態評価；×であった。

なお、本願の簡便な精製方法で無機塩類を低減させた反応染料を含んだインクは、特にインクジェット用の記録液に使用するとき、インクの保存安定性やプリンターノズルからの吐出安定性に優れていた。

【0058】

実施例3～37

表1に反応染料にを用い、実施例1に記載の方法で、精製及びインクの調製を行った。その結果を、第2表(表10)に示す。

【0059】

【表10】

第2表

実施例	染料No.	特性評価				
		A	B	C	D	E
3	1	◎	○	◎	○	○
4	2	◎	○	◎	○	○
5	3	◎	○	◎	○	○
6	4	◎	○	◎	○	○
7	5	◎	○	◎	○	○
8	6	◎	○	◎	○	○
9	7	◎	○	◎	○	○
10	8	◎	○	◎	○	○
11	9	◎	○	◎	○	○
12	10	◎	○	◎	○	○
13	11	◎	○	◎	○	○
14	12	◎	○	◎	○	○
15	14	◎	○	◎	○	○
16	16	◎	○	◎	○	○
17	20	◎	○	◎	○	○
18	21	◎	○	◎	○	○
19	22	◎	○	◎	○	○
20	25	◎	○	◎	○	○
21	26	◎	○	◎	○	○
22	28	◎	○	◎	○	○
23	29	◎	○	◎	○	○
24	31	◎	○	◎	○	○
25	32	◎	○	◎	○	○
26	33	◎	○	◎	○	○
27	34	◎	○	◎	○	○
28	35	◎	○	◎	○	○
29	36	◎	○	◎	○	○
30	37	◎	○	◎	○	○
31	38	◎	○	◎	○	○
32	39	◎	○	◎	○	○
33	40	◎	○	◎	○	○
34	42	◎	○	◎	○	○
35	43	◎	○	◎	○	○
36	44	◎	○	◎	○	○
37	45	◎	○	◎	○	○

【0060】

比較例 1

＜ビスアゾ反応染料の有機溶媒精製＞

C.I. Reactive Red 141を使用し、無機塩除去方法である有機溶媒に溶解させ、無機塩等を低減させる方法で精製を実施した。C.I. Reactive Red 141の染料5部をN,N-ジメチルホルムアミド50部を加えたが、染料が溶解せず、分散した状態のものをろ別し、乾燥した。下記（表11）に、染料の分析値を示す。その結果、NaClなどの無機塩の含有率が低減されず、本発明の簡便な精製方法では精製できなかった。

【0061】

【表11】

	NaCl の含有率 (%)
精製前の C.I. Reactive Red 141	15.5
精製後の C.I. Reactive Red 141	15.4

【0062】

また、その他の有機溶媒を用い、溶解テストを実施したが、N,N-ジメチルホルムアミドを使用した時と同様に溶解しなかった。これは、該反応染料は水溶解性は高いが、有機溶媒に対する溶解性が殆どない性質を有しているためで、一般的な方法である有機溶媒に溶解させて、無機塩を除去する方法は不可能であった。

【0063】

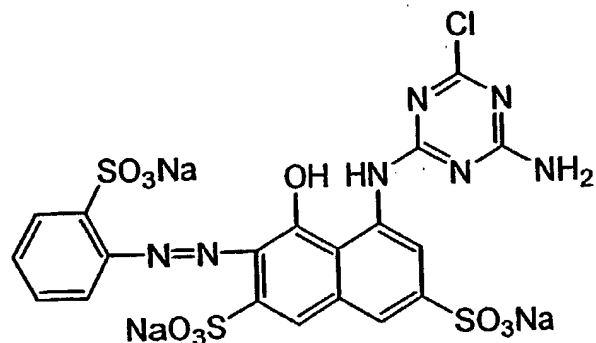
比較例 2

＜モノアゾ反応染料の有機溶媒精製＞

下記式(a)（化10）で表されるC.I.Reactive Red 12（モノアゾ系反応染料）5部をN,N-ジメチルホルムアミド50部を加え溶解させた。不溶物をろ別し、乾燥を行った。その結果、有機溶媒で精製された染料2部を得た。下記（表12）に、染料の分析値を示す。その結果、NaClなどの無機塩の含有率が低減された。

【0064】

【化10】



【0065】

【表12】

	NaClの含有率 (%)
精製前の C.I. Reactive Red 12	20.5
精製後の C.I. Reactive Red 12	3.5

【0066】

上記で精製されたC.I. Reactive Red 12 (モノアゾ系反応染料) 5部を用い、実施例4のインクの調製方法に従いインクを調製し同様に特性評価を行った。その結果、(A) 画像評価；○、(B) 耐湿性評価×、(C) 耐光性評価；△、(D) インクの保存安定性評価；○、(E) プリンターノズルの状態評価；△となり、本発明の水系インクに比べ、著しく悪かった。

【0067】

【発明の効果】

本発明の簡便な精製方法によって精製された反応染料を含有する水系インクは、耐光性、保存安定性に優れた性能を示す。特にインクジェット記録方式の記録液として使用する場合、無機塩類の含有量を極力抑えることが重要となるが、本発明の精製方法により簡便かつ効果的に達成できる。その結果、プリンターヘッドの目詰まりがなく、高品位で滲みのない画像形成が可能となり、記録画像も、耐光性、耐湿性、保存安定性に優れた特性を有する水系インクを提供することが

特2000-335427

できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 水溶性染料と水性媒体とからなる水系インクにおいて、水溶性染料が少なくとも一種がH酸とナフタレン誘導体のアソカップリングから誘導されるアソ系染料を連結基を介して二量体としたビスアソ系反応染料を含む反応染料であることを特徴とする水系インク。精製工程を経て製造された反応染料の少なくとも一種含むことを特徴とする水系インク。

【効果】 本発明の簡便な精製方法によって精製された反応染料を含有する水系インクは、耐光性、保存安定性に優れた性能を示す。特にインクジェット記録方式の記録液として使用する場合、無機塩類の含有量を極力抑えることが重要となるが、本発明の精製方法により簡便に達成できる。その結果、プリンターヘッドの目詰まりがなく、高品位で滲みのない画像形成が可能となり、記録画像も、耐光性、耐湿性、保存安定性に優れた特性を有する水系インクを提供することができる。

【選択図】 なし

特2000-335427

出願人履歴情報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日	1997年10月 1日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
氏 名	三井化学株式会社